

Г.М. СИСИН, М.С. ХОМА, докт. техн. наук, ФМІ НАНУ, м. Львів

ВПЛИВ АНОДНОГО РОЗЧИНЕННЯ В ХЛОРИДНО-СУЛЬФІДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ НА МІКРОЕЛЕКТРОХІМІЧНУ ГЕТЕРОГЕННІСТЬ ПОВЕРХНІ СТАЛІ 20

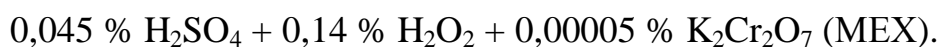
Вивчено електрохімічні характеристики й мікроелектрохімічну гетерогенність сталі 20 після анодного розчинення в хлоридно-сульфідних розчинах. Показано, що при корозії й анодній поляризації гетерогенність поверхні змінюється в порівнянні з вихідної. Після анодного розчинення в середовищі 0,7 % Na_2S + 3,5 % NaCl при потенціалі $E > 170$ мВ різниця локальних електродних потенціалів є найвищою ($\Delta E = 20 - 195$ мВ), що пояснюється збільшенням швидкості розчинення й утворенням пітінгів. При цьому спостерігається зниження адгезії продуктів корозії до поверхні внаслідок активуючої дії Cl^- .

Electrochemical descriptions and microelectrochemical heterogeneity of steel 20 in chloride-sulfide environments became after anodic dissolution has been studied. It is shown that at the corrosion and anodic polarization heterogeneity of surface changes as compared to initial. After anodic dissolution at potential $E > 170$ mV in solution of 0,7 % Na_2S + 3,5 % NaCl difference of local electrode potentials is the greatest ($\Delta E = 20 - 195$ mV), increase of dissolution rate and formation pittings. Thus observed decrease adhesion of corrosion products to the surface, as a result by the activate action of Cl^- .

Постановка завдання. Технологічні середовища нафтопереробних підприємств, стічні та пластові води, тощо містять домішки сульфідів, які можуть стимулювати загальну та локальну корозію, а за певних умов і корозійно-механічне руйнування сталей. За різних окисно-відновних потенціалів специфіка взаємодії конструкційних сталей із нейтральними і лужними мінералізованими середовищами з домішками сульфідів розкрита не повністю [1, 2]. Метою роботи було вивчити електрохімічні характеристики Ст20 та мікроелектрохімічну гетерогенність поверхні після анодного розчинення в хлоридно-сульфідних розчинах.

Методологічна частина. Оцінювали зміну електрохімічних та мікроелектрохімічних властивостей сталі 20 після кородування у водних розчинах: 3,5 % NaCl (рН 5,95), 0,7 % Na_2S (рН 12,25), 0,7 % Na_2S + 3,5 % NaCl (рН 12,15), а також вплив анодного розчинення на значення локальних електродних потенціалів. Розчин 0,7 % Na_2S згідно розрахунків за S^{2-} відповідає

насиченому розчину H_2S . Визначення гетерогенності поверхні проводили шляхом неперервного її сканування зі швидкістю 10 мкм/с капіляром діаметром 20 мкм в рухомій краплі ($d \approx 50$ мкм) водного розчину:



Крапля витікала з капіляру по мірі його пересування. Потенціали приведені відносно значень стандартного водневого електроду порівняння.

Результати досліджень. Встановлено, що в розчині 3,5 % NaCl сталь 20 активно розчиняється зі швидкістю $0,09 \text{ мА/см}^2$ ($E_{\text{кор}} = -470 \text{ мВ}$) (рис. 1, крива 1). У розчині Na_2S сталь 20 пасивується ($i_{\text{кор}} = 0,032 \text{ мА/см}^2$, $E_{\text{кор}} = -410 \text{ мВ}$) (рис. 1, крива 3).

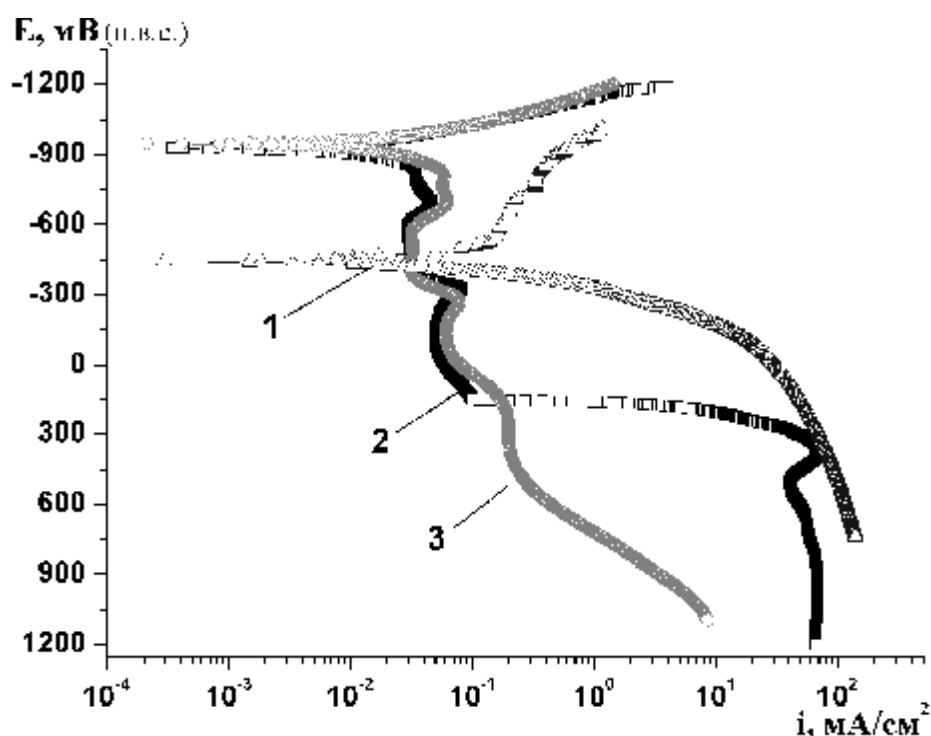


Рис. 1. Поларизаційні криві сталі 20 у водних розчинах: 1 – 3,5 % NaCl; 2 – 0,7 % Na_2S + 3,5 % NaCl; 3 – 0,7 % Na_2S

Додавання до сульфідного розчину NaCl не змінює швидкості корозії та характеру анодних процесів ($i_{\text{кор}} = 0,032 \text{ мА/см}^2$, $E_{\text{кор}} = -440 \text{ мВ}$) за потенціалів $E < 170 \text{ мВ}$, тобто Cl^- помітно не впливає на пасивацію.

За $E \geq 170 \text{ мВ}$ спостерігається різке зростання струму поляризації, яке відсутнє в розчині натрію сульфиду (рис. 1, крива 2). В області потенціалів корозії в обох сульфід-вмісних розчинах на поверхні утворюються виразки ($d \approx 50 - 100$ мкм) (рис. 2 а). Згідно термодинамічних розрахунків [2] тонка

пасивна плівка може складатися з γ -FeOOH та FeS. За потенціалу -320 ± 20 мВ (пік на анодній поляризаційній кривій) поверхня вкрита темною плівкою з набагато меншими від попередніх локальними осередками розчинення ($d \approx 25 - 50$ мкм) (рис. 2б).

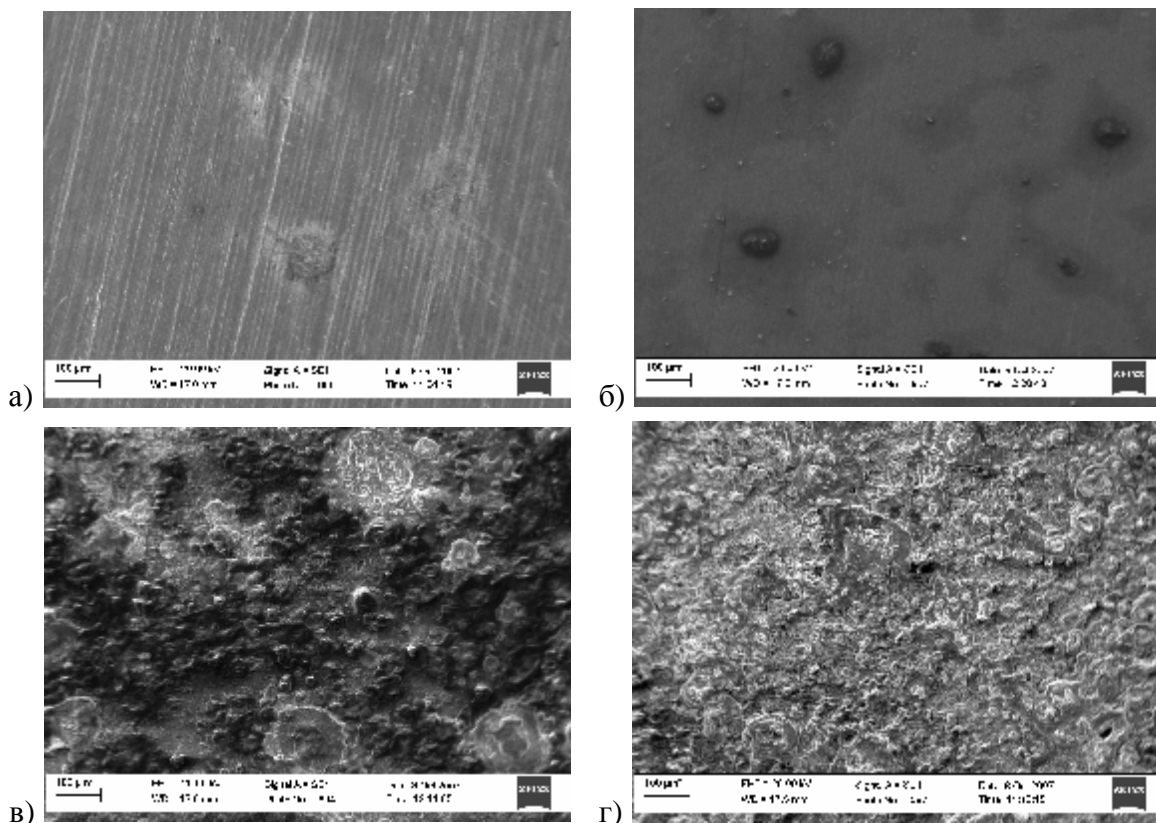


Рис. 2. Мікроструктура сталі 20 після анодного розчинення в 0,7%Na₂S+3,5%NaCl за потенціалів: а) -440 мВ; б) -320 мВ; в) -85 мВ; г) -170 мВ.

Захисні властивості плівки знижуються внаслідок можливого електрохімічного розкладу FeS на магнетит та елементарну сірку. Локальний

хіманаліз показав наявність сірки на поверхні, причому із зростанням потенціалу анодної поляризації її процентний вміст збільшується. За потенціалу -85 ± 20 мВ швидкість анодного процесу зменшується, внаслідок можливого утворення та збільшення товщини плівки γ -FeOOH, як результат розкладу FeS (рис. 2в). За цих потенціалів швидкість анодного розчинення і вплив СГ більші, ніж за потенціалу корозії, що приводить до нерівномірного розчинення поверхні. За потенціалу $E \geq 170$ мВ продукти реакції втрачають адгезію з поверхнею металу і їх захисна функція нівелюється, тому різко зростає швидкість анодного розчинення та подальшого утворення пітингів (рис. 2 г).

Мікроелектрохімічні вимірювання показали, що різниця локальних потенціалів на окремих ділянках вихідної поверхні сталі 20 завдовжки 8...10 мм становить $\Delta E \approx 10...80$ мВ (рис. 3).

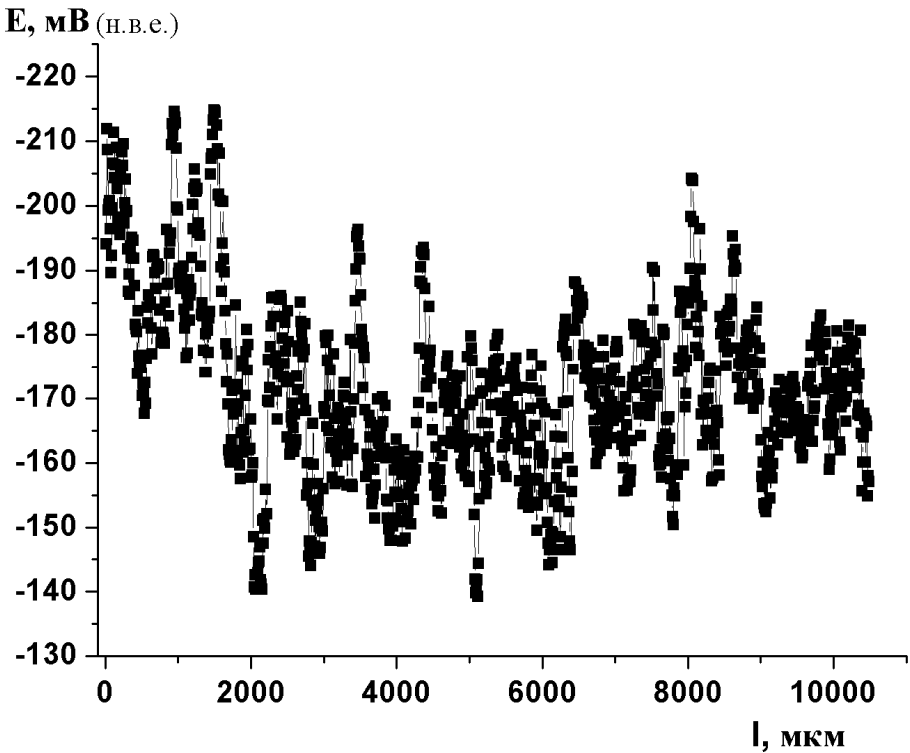


Рис. 3. Розподіл потенціалів по поверхні сталі 20

При розчиненні за потенціалів корозії у розчинах 3,5 % NaCl та 0,7 % Na₂S + 3,5 % NaCl різниця локальних потенціалів поверхні зростає і практично не відрізняється: $\Delta E = 15...155$ мВ.

У розчині 0,7 % Na₂S: $\Delta E = 10...70$ мВ.

Після анодного розчинення у розчинах 0,7 % Na₂S та 0,7 % Na₂S + 3,5 % NaCl за потенціалу –320 мВ ΔE дещо зменшується і становить 10...55 мВ.

За анодної поляризації при $E \geq 170$ мВ у розчинах 0,7 % Na₂S та 3,5 % NaCl $\Delta E = 5...65$ мВ, а у розчині 0,7 % Na₂S + 3,5 % NaCl електрохімічна гетерогенність зростає до $\Delta E= 20...195$ мВ (таблиця) внаслідок більшої шерхатості поверхні і наявності пітингів.

Таблиця

Локальні потенціали поверхні сталі 20 після витримки
у хлоридно-сульфідних середовищах

	$\Delta E_{\text{пов}}$ за різних потенціалів поляризації
--	---

Корозійне середовище	$E_{ст}$	-320	-85	170
NaCl	40 – 155	–	–	5 – 40
NaCl + Na ₂ S	15 – 150	20 – 55	10 – 42	20 – 195
Na ₂ S	10 – 70	10 – 40	–	15 – 65

Висновки.

Таким чином додавання хлоридів до розчину сульфідів практично не змінює характеру анодних і катодних поляризаційних кривих за потенціалів $E < 170$ мВ.

Однак за $E \geq 170$ мВ хлориди сприяють зростанню швидкості корозії та збільшенню мікроелектрохімічної гетерогенності до $\Delta E = 20 \dots 195$ мВ, це пов'язано з утворенням пітингів та продуктів реакції, що мають низьку адгезію до металу.

Список літератури: 1. Подобаев Н. И. О причинах локализации коррозии стали в хлоридно-сульфидных растворах / Н. И. Подобаев, О. Г. Варинов, М. Д. Гетманский // Защита металлов. – 1991. – Т. 27, № 3. – С. 362 – 367. 2. Беляев В. П. Влияние сульфид-ионов на пассивность железа в щелочных растворах / В. П. Беляев, В. И. Артемьев, А. М. Сухотин // Защита металлов. – 1985. – Т. 21, № 3. – С. 403 – 409.

Надійшла до редколегії 14.05.09

УДК 620.197.2

Ю.Є. СКНАР, канд. техн. наук, ДВУЗ УДХТУ

ФОРМУВАННЯ КОНВЕРСІЙНОГО ПОКРИТТЯ НА ЦИНКУ ІЗ РОЗЧИНІВ ТАНІНУ У ПРИСУТНОСТІ ВОДОРОЗЧИННИХ ПОЛІМЕРІВ

Досліджено формування конверсійного покриття на цинку із розчинів таніну у присутності водорозчинних полімерів. Встановлено, що вплив полімерів на утворення конверсійної плівки обумовлений їх флокулюючою дією на дисперсію сполуки таніну з цинком у приелектродному шарі.

The formation of conversional coating on zinc from tannin solution in presence of water soluble polymers was investigated. It is obtained that influence of polymers on formation of conversional coating depend on their flocculation of dispersion tannin with zinc compound in near electrode layer.